

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-155143

(43)Date of publication of application : 28.05.2002

(51)Int.Cl.

C08G 77/22

C09D183/05

C09D185/04

(21)Application number : 2001-068771

(71)Applicant : NATIONAL INSTITUTE OF
ADVANCED INDUSTRIAL &
TECHNOLOGY

(22)Date of filing : 12.03.2001

(72)Inventor : UCHIMARU YUKO
YAMASHITA HIROSHI

(30)Priority

Priority number : 2000272093

Priority date : 07.09.2000

Priority country : JP

(54) BORAZINE-CONTAINING SILICONE POLYMER AND METHOD FOR PREPARING THIN FILM THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an efficient method for preparing a thin film of a borazine- containing silicone polymer that is useful as a coating film or the like with combustion resistance and heat resistance, and a novel borazine-containing silicone polymer.

SOLUTION: A B,B',B''-trialkynyl borazine compound is mixed with a silicon compound having at least two hydrosilyl groups in the presence of a platinum catalyst to form a solution. The solution is applied to the surface of a material to form a thin film of this polymer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

12.03.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3459985

[Date of registration]

15.08.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

6/7

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-155143

(P 2 0 0 2 - 1 5 5 1 4 3 A)

(43) 公開日 平成14年5月28日 (2002. 5. 28)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマト* (参考)
C 0 8 G 77/22		C 0 8 G 77/22	4J035
C 0 9 D 183/05		C 0 9 D 183/05	4J038
185/04		185/04	

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2001-68771 (P2001-68771)	(71) 出願人	301021533 独立行政法人産業技術総合研究所 東京都千代田区霞が関1-3-1
(22) 出願日	平成13年3月12日 (2001. 3. 12)	(72) 発明者	内丸 祐子 茨城県つくば市東1丁目1番 経済産業省産 業技術総合研究所物質工学工業技術研究所 内
(31) 優先権主張番号	特願2000-272093 (P	(72) 発明者	山下 浩 茨城県つくば市東1丁目1番 経済産業省産 業技術総合研究所物質工学工業技術研究所 内
(32) 優先日	2000-272093)		
(33) 優先権主張国	平成12年9月7日 (2000. 9. 7) 日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポラジン含有ケイ素系ポリマーの薄膜の製造方法及びポラジン含有ケイ素ポリマー

(57) 【要約】

【課題】 耐燃焼性、耐熱性コーティング膜等として有用なポラジン含有ケイ素系ポリマーの薄膜の効率的な製造方法と、新規なポラジン含有ケイ素系ポリマーを提供する。

【解決手段】 B, B', B'' -トリアルキニルポラジン化合物と、少なくとも2個のヒドロシリル基を有するケイ素化合物とを、白金触媒の存在下に混合し、その溶液を基材上に塗布することにより、ポラジン含有ケイ素系ポリマーの薄膜を製造する。

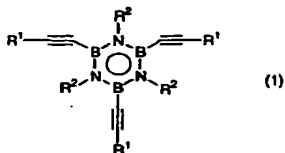
FP03-0286 00WD-XX
04 1.13
SEARCH REPORT

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)

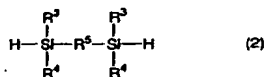
【化1】



(式中、 R^1 はアルキル基、アリール基、アラルキル基または水素原子を示し、 R^2 はアルキル基、アリール基、アラルキル基または水素原子を示す) で表される B 、 B' 、 B'' -トリアルキニルボラジン化合物と少なくとも2個以上のヒドロシリル基を有するケイ素化合物とを、白金触媒存在下で混合し、その溶液を塗布することを特徴とするボラジン含有ケイ素系ポリマーの薄膜の製造方法。

【請求項2】 2個以上のヒドロシリル基を有するケイ素化合物が、一般式(2)

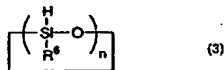
【化2】



(式中、 R^3 および R^4 はアルキル基、アリール基、アラルキル基または水素原子の中から選ばれる同一あるいは相異なる1価の基を示し、 R^5 は置換基を有していても良い芳香族の2価の基、酸素原子、または、オキシボリ(ジメチルシロキシ)基を示す) で表されるビス(ヒドロシラン)化合物であることを特徴とする請求項1に記載の薄膜の製造方法。

【請求項3】 2個以上のヒドロシリル基を有するケイ素化合物が、一般式(3)

【化3】



(2)

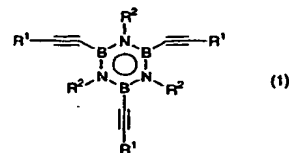
特開2002-155143

2

(式中、 R^6 はアルキル基、アリール基、またはアラルキル基を示し、 n は3以上の整数を示す) で表されるボリ(ヒドロシラン)化合物であることを特徴とする請求項1に記載の薄膜の製造方法。

【請求項4】 一般式(1)

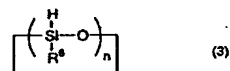
【化4】



10

(式中、 R^1 はアルキル基、アリール基、アラルキル基または水素原子を示し、 R^2 はアルキル基、アリール基、アラルキル基または水素原子を示す) で表される B 、 B' 、 B'' -トリアルキニルボラジン化合物と、一般式(3)

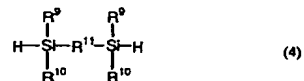
【化5】



20

(式中、 R^6 はアルキル基、アリール基、またはアラルキル基を示し、 n は3以上の整数を示す) 又は一般式(4)

【化6】

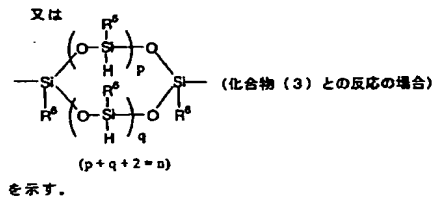
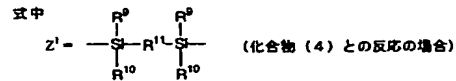
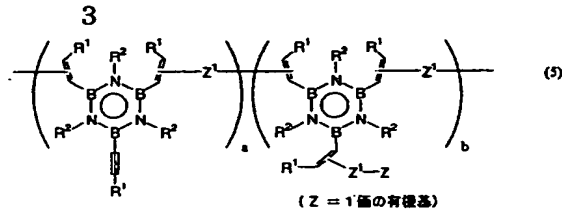


30

(式中、 R^9 および R^{10} はアルキル基、アリール基、アラルキル基または水素原子の中から選ばれる同一あるいは相異なる1価の基を示し、 R^{11} はオキシボリ(ジメチルシロキシ)基を示す) で表される少なくとも2個以上のヒドロシリル基を有するケイ素化合物とを反応させて得られるボラジン含有ケイ素系ポリマー。

【請求項5】 一般式(5)

【化7】

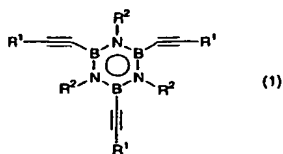


(式中、 R^1 、 R^2 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} および R^6 は、前記一般式(1)、(3)および(4)中のものと同じであり、aおよびbは0以上の整数でa + b ≥ 1である)で表される構造を有することを特徴とする請求項4に記載のボラジン含有ケイ素系ポリマー。

【請求項6】 空气中での5%重量減温度が、200℃以上であることを特徴とする請求項4又は5に記載のボラジン含有ケイ素系ポリマー。

【請求項7】 一般式(1)

【化8】

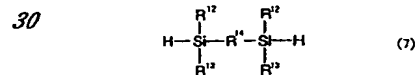


(式中、 R^1 はアルキル基、アリール基、アラルキル基または水素原子を示し、 R^2 はアルキル基、アリール基、アラルキル基または水素原子を示す)で表されるB、B'、B''-トリアルキニルボラジン類と、一般式(6)



(式中、 R^7 はアルキル基、アリール基、アラルキル基または水素原子を示し、 R^8 は、置換基を有していても良い芳香族または脂肪族の2価または3価の基を示し、mは R^8 が2価の基では2、 R^8 が3価の基では3である)で表されるジイン又はトリイン化合物をともに用いて、それらを一般式(7)

【化9】

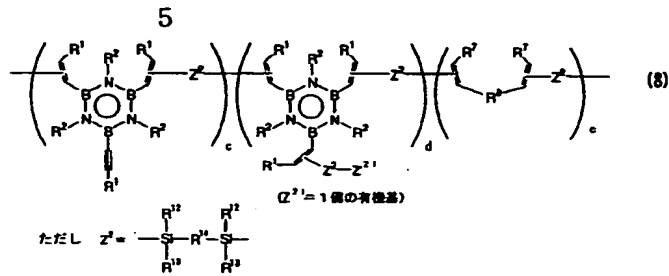


(式中、 R^{12} および R^{13} はアルキル基、アリール基、アラルキル基または水素原子の中から選ばれる同一あるいは相異なる1価の基を示し、 R^{14} は置換基を有していても良い芳香族の2価の基)で表される少なくとも2個以上のヒドロシリル基を有するケイ素化合物と反応させて得られるボラジン含有ケイ素系共重合ポリマ

40 ー。

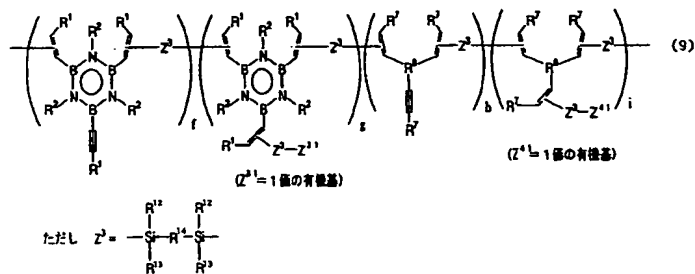
【請求項8】 次の、一般式(8)

【化10】



又は一般式 (9)

【化11】

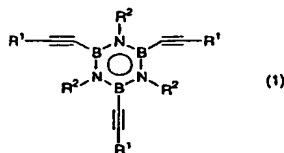


(これら式中、R¹、R²、R⁷、R⁸、R¹²、R¹³及びR¹⁴は、前記一般式(1)、(6)および(7)中のものと同じであり、c、d、e、f、g、hおよびiは0以上の整数で、式(8)ではc+d≥1およびe≥1、また式(9)ではf+g≥1およびh+i≥1である)で表される繰り返し単位を有することを特徴とする請求項1に記載のボラジン含有ケイ素系共重合ポリマー。

【請求項9】 空气中での5%重量減温度が、200℃以上であることを特徴とする請求項1又は2に記載のボラジン含有ケイ素系共重合ポリマー。

【請求項10】 一般式(1)

【化12】

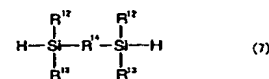


(式中、R¹はアルキル基、アリール基、アラルキル基または水素原子を示し、R²はアルキル基、アリール基、アラルキル基または水素原子を示す)で表されるB、B'、B''-トリアルキニルボラジン類と、一般式



(式中、R⁷はアルキル基、アリール基、アラルキル基または水素原子を示し、R⁸は、置換基を有していても良い芳香族または脂肪族の2価または3価の基を示し、mはR⁸が2価の基では2、R⁸が3価の基では3である)で表されるジインまたはトリイン化合物をともに用いて、それらを一般式(7)

【化13】



(式中、R¹²およびR¹³はアルキル基、アリール基、アラルキル基または水素原子の中から選ばれる同一あるいは相異なる1価の基を示し、R¹⁴は置換基を有していても良い芳香族の2価の基)で表される2個のヒドロシリル基を有するケイ素化合物と、白金触媒存在下で混合し、その溶液を塗布することを特徴とするボラジン含有ケイ素系共重合ポリマーの薄膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は耐燃焼性、耐熱性等のコーティング膜として有用な、ボラジン含有ケイ素系ポリマーの薄膜の製造方法および新規なボラジン含有ケイ素系ポリマーに関する。

【0002】

【従来の技術】 ボラジン含有ケイ素系ポリマーは、空気

中でも優れた熱安定性を示し、耐燃焼性、耐熱性コーティング材料等への応用が期待されているが、薄膜の簡便な製造例はまだ知られていなかった。また、工業的に利用可能な直鎖状または環状のポリシロキサン構造を有するボラジン含有ケイ素系ポリマーは製造されていなかった。さらに、通常のジインまたはトリイン化合物をモノマー成分として含み、ボラジンモノマーの使用量を抑えることができる3元系のボラジン含有ケイ素系共重合ポリマーも知られていなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、ボラジン含有ケイ素系ポリマーの耐燃焼性、耐熱性に優れた薄膜の効率的な製造法と、新規な直鎖状または環状のポリシロキサン構造を有するボラジン含有ケイ素系ポリマーを提供することを目的とする。また、本発明は通常のジインまたはトリイン化合物をモノマー成分として含み、ボラジンモノマーの使用量を抑えることができる、新規な3元系のボラジン含有ケイ素系共重合ポリマー、及び該共重合ポリマーの耐燃焼性、耐熱性に優れた薄膜の効率的な製造方法を提供することを目的とする。

【0004】

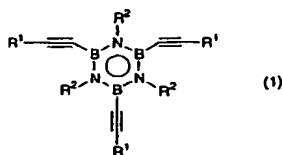
【課題を解決するための手段】本発明者らは前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、B、B'、B''-トリアルキニルボラジン類と、2個以上のヒドロシリル基を有するケイ素化合物とを白金含有触媒の存在下に混合し、その溶液を塗布することによって、アルキニル基へのヒドロシリル基の付加反応により生成するボラジン含有ケイ素系ポリマーの薄膜が容易に得られるという新規な事実を見い出すとともに、直鎖状または環状のポリシロキサン構造を有する新規なボラジン含有ケイ素系ポリマーを見出した。また、本発明者らはB、B'、B''-トリアルキニルボラジン類と、ジイン又はトリイン化合物を組み合わせ、2個以上のヒドロシリル基を有するケイ素化合物と白金含有触媒の存在下に混合し、その溶液を塗布することによって、アルキニル基へのヒドロシリル基の付加反応により、新規な3元系ボラジン含有ケイ素系共重合ポリマーの薄膜が容易に得られるという新規な事実を見出した。

【0005】すなわち本発明は、次のような構成を採るものである。

1. 一般式(1)

【0006】

【化14】



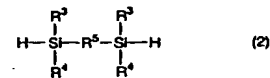
【0007】(式中、R¹ はアルキル基、アリール基、アラルキル基または水素原子を示し、R² はアルキル基、アリール基、アラルキル基または水素原子を示す)で表されるB、B'、B''-トリアルキニルボラジン化合物と、少なくとも2個以上のヒドロシリル基を有するケイ素化合物とを、白金触媒存在下で混合し、その溶液を塗布することを特徴とするボラジン含有ケイ素系ポリマーの薄膜の製造方法。

2. 2個以上のヒドロシリル基を有するケイ素化合物

10 が、一般式(2)

【0008】

【化15】



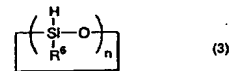
【0009】(式中、R³ およびR⁴ はアルキル基、アリール基、アラルキル基または水素原子の中から選ばれる同一あるいは相異なる1価の基を示し、R⁵ は置換基を有していても良い芳香族の2価の基、酸素原子、または、オキシボリ(ジメチルシロキシ)基を示す)で表されるビス(ヒドロシラン)化合物であることを特徴とする1に記載の製造方法。

20

3. 2個以上のヒドロシリル基を有するケイ素化合物が、一般式(3)

【0010】

【化16】

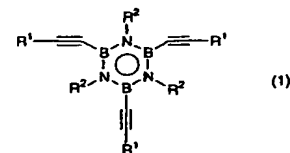


30

【0011】(式中、R⁶ はアルキル基、アリール基、またはアラルキル基を示し、nは3以上の整数を示す)で表されるポリ(ヒドロシラン)化合物であることを特徴とする1に記載の製造方法。

4. 一般式(1)

【化17】

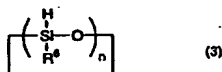


40

【0012】(式中、R¹ はアルキル基、アリール基、アラルキル基または水素原子を示し、R² はアルキル基、アリール基、アラルキル基または水素原子を示す)で表されるB、B'、B''-トリアルキニルボラジン化合物と、一般式(3)

【0013】

【化18】

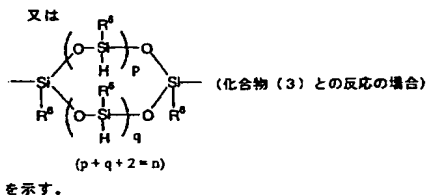
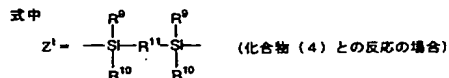
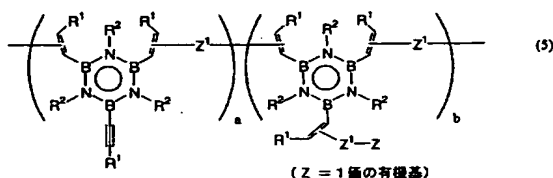
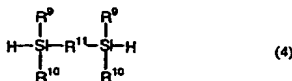


【0014】(式中、 R^6 はアルキル基、アリール基、またはアラルキル基を示し、 n は3以上の整数を示す)

又は一般式(4)

【0015】

【化19】



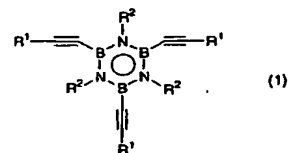
【0018】(式中、 R^1 、 R^2 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} および R^6 は、前記一般式(1)、(3)および(4)中のものと同じであり、 a および b は0以上の整数で $a+b \geq 1$ である)で表される構造を有することを特徴とする4に記載のボラジン含有ケイ素系ポリマー。

6. 空气中での5%重量減温度が200℃以上であることを特徴とする4又は5に記載のボラジン含有ケイ素系ポリマー。

7. 一般式(1)

【0019】

【化21】



【0016】(式中、 R^9 および R^{10} はアルキル基、アリール基、アラルキル基または水素原子の中から選ばれる同一あるいは相異なる1価の基を示し、 R^{11} はオキシポリ(ジメチルシロキシ)基を示す)で表される少なくとも2個以上のヒドロシリル基を有するケイ素化合物とを反応させて得られるボラジン含有ケイ素系ポリマー。

5. 一般式(5)

【0017】

10 【化20】

【0020】(式中、 R^1 はアルキル基、アリール基、アラルキル基または水素原子を示し、 R^2 はアルキル基、アリール基、アラルキル基または水素原子を示す)で表されるB、B'、B''-トリアルキニルボラジン類と、一般式(6)



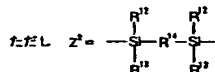
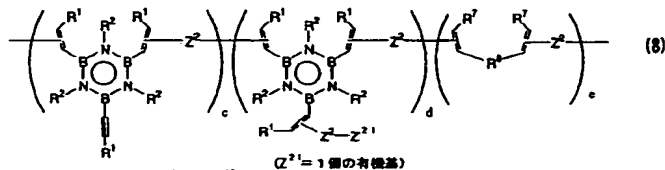
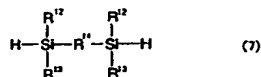
(式中、 R^7 はアルキル基、アリール基、アラルキル基または水素原子を示し、 R^8 は、置換基を有していても

11

良い芳香族または脂肪族の2価または3価の基を示し、 m は R^8 が2価の基では2、 R^8 が3価の基では3である)で表されるジイン又はトリイン化合物をともに用いて、それらを一般式(7)

【0021】

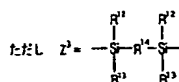
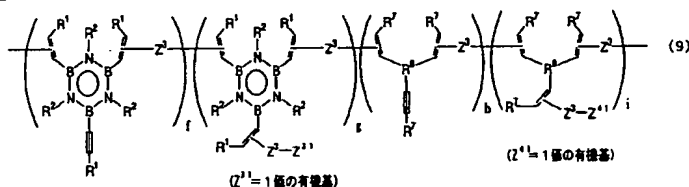
【化22】



【0024】又は一般式(9)

【化24】

【0025】



【0026】(これら式中、 R^1 、 R^2 、 R^7 、 R^8 、 R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} は、前記一般式(1)、

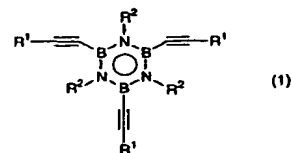
(6)および(7)中のものと同じであり、 c 、 d 、 e 、 f 、 g 、 h および i は0以上の整数で、式(8)では $c+d \geq 1$ および $e \geq 1$ 、また式(9)では $f+g \geq 1$ および $h+i \geq 1$ である)で表される繰り返し単位を有することを特徴とする7に記載のボラジン含有ケイ素系共重合ポリマー。

9. 空気中での5%重量減温度が、200℃以上であることを特徴とする7又は8に記載のボラジン含有ケイ素系共重合ポリマー。

10. 一般式(1)

【0027】

【化25】



【0022】(式中、 R^{12} および R^{13} はアルキル基、アリール基、アラルキル基または水素原子の中から選ばれる同一あるいは相異なる1価の基を示し、 R^{14} は置換基を有していても良い芳香族の2価の基)で表される少なくとも2個以上のヒドロシリル基を有するケイ素化合物と反応させて得られるボラジン含有ケイ素系共重合ポリマー。

8. 次の、一般式(8)

【0023】

【化23】

40

【0028】(式中、 R^1 はアルキル基、アリール基、アラルキル基または水素原子を示し、 R^2 はアルキル基、アリール基、アラルキル基または水素原子を示す)で表される B 、 B' 、 B'' ートリアルキニルボラジン類と、一般式(6)

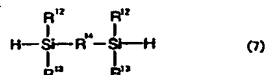
$$(R^7 \text{---} C \equiv C)_m R^8 \quad (6)$$

(式中、 R^7 はアルキル基、アリール基、アラルキル基または水素原子を示し、 R^8 は、置換基を有していても

良い芳香族または脂肪族の2価または3価の基を示し、 m は R^8 が2価の基では2、 R^8 が3価の基では3である)で表されるジインまたはトリイン化合物をと共に用いて、それらを一般式(7)

【0029】

【化26】



【0030】(式中、 R^{12} および R^{13} はアルキル基、アリール基、アラルキル基または水素原子の中から選ばれる同一あるいは相異なる1価の基を示し、 R^{14} は置換基を有していても良い芳香族の2価の基)で表される2個のヒドロシリル基を有するケイ素化合物と、白金触媒存在下で混合し、その溶液を塗布することの特徴とするボラジン含有ケイ素系共重合ポリマーの薄膜の製造方法。

【0031】

【発明の実施の形態】前記一般式(1)において、 R^2 はアルキル基、アリール基、アラルキル基または水素原子を示す。アルキル基の炭素数は1~24、好ましくは1~12である。アリール基の炭素数は6~20、好ましくは6~10である。アラルキル基の炭素数は7~24、好ましくは7~12である。前記 R^2 を例示すると、メチル基、エチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、オクチル基等のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、ピフェニル基等のアリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基、水素原子等が挙げられる。

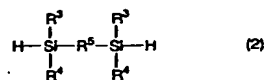
【0032】これらの置換基を有し、一般式(1)で表される B 、 B' 、 B'' —トリアルキニルボラジン化合物の具体例としては、 B 、 B' 、 B'' —トリエチニルボラジン、 B 、 B' 、 B'' —トリエチニル— N 、 N' 、 N'' —トリメチルボラジン、 B 、 B' 、 B'' —トリ(1-ブロピニル)ボラジン、 B 、 B' 、 B'' —トリ(フェニルエチニル)ボラジン、 B 、 B' 、 B'' —トリ(フェニルエチニル)— N 、 N' 、 N'' —トリメチルボラジン、 B 、 B' 、 B'' —トリエチニル— N 、 N' 、 N'' —トリフェニルボラジン、 B 、 B' 、 B'' —トリ(フェニルエチニル)— N 、 N' 、 N'' —トリフェニルボラジン、 B 、 B' 、 B'' —エチニル— N 、 N' 、 N'' —トリベンジルボラジン等が挙げられるが、これに限定されるものではない。また、1種類の B 、 B' 、 B'' —トリアルキニルボラジン化合物を単独で用いることもできるが、2種類以上の B 、 B' 、 B'' —トリアルキニルボラジン化合物を合わせて用いることも、本発明の有利な態様に含まれる。

【0033】本発明で用いる2個以上のヒドロシリル基を有するケイ素化合物の中のビス(ヒドロシラン)化合物は、例えば一般式(2)で表されるものが挙げられ

る。

【0034】

【化27】



【0035】式中、 R^3 および R^4 はアルキル基、アリール基、アラルキル基または水素原子の中から選ばれる同一あるいは相異なる1価の基を示す。アルキル基の炭素数は1~24、好ましくは1~12である。アリール基の炭素数は6~20、好ましくは6~10である。アラルキル基の炭素数は7~24、好ましくは7~12である。前記 R^3 および R^4 を例示すると、メチル基、エチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、オクチル基等のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、ピフェニル基等のアリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基、水素原子等が挙げられる。

【0036】また、前記一般式(2)において、 R^5 は置換基を有していても良い芳香族の2価の基、酸素原子、または、オキシポリ(ジメチルシロキシ)基を示す。芳香族の2価の基の炭素数は6~24、好ましくは6~12である。芳香族の2価の基としては、2価芳香族炭化水素基(アリーレン基等)の他、酸素等のヘテロ原子を連結基として含むアリーレン基等が含まれる。また前記芳香族の2価の基に結合していても良い置換基としては、アルキル基、アリール基、アラルキル基等が含まれる。 R^5 が芳香族の2価の基の場合を例示すると、フェニレン基、ナフチレン基、ピフェニレン基等のアリーレン基、ジフェニルエーテル基等の置換アリーレン基等が挙げられる。

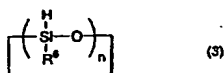
【0037】これらの置換基を有し、一般式(2)で表されるビス(ヒドロシラン)化合物にはビス(モノヒドロシラン)類、ビス(ジヒドロシラン)類、ビス(トリヒドロシラン)類が含まれる。これらビス(ヒドロシラン)化合物の具体例としては、*m*-ビス(ジメチルシリル)ベンゼン、*p*-ビス(ジメチルシリル)ベンゼン、1,4-ビス(ジメチルシリル)ナフタレン、1,5-ビス(ジメチルシリル)ナフタレン、*m*-ビス(メチルエチルシリル)ベンゼン、*m*-ビス(メチルフェニルシリル)ベンゼン、*p*-ビス(メチルオクチルシリル)ベンゼン、4,4'-ビス(メチルベンジルシリル)ピフェニル、4,4'-ビス(メチルフェネチルシリル)ジフェニルエーテル、*m*-ビス(メチルシリル)ベンゼン、*m*-ジシリルベンゼン、1,1,3,3-テトラメチル1,3-ジシロキサン、ヒドロジメチルシロキシポリ(ジメチルシロキシ)ジメチルシラン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0038】また、2個以上のヒドロシリル基を有するケイ素化合物の中のポリ(ヒドロシラン)化合物として

は、例えば、下記一般式(3)で表されるものが挙げられる。

【0039】

【化28】



【0040】式中、 R° はアルキル基、アリール基、またはアラルキル基を示し、 n は3以上の整数を示す。アルキル基の炭素数は1~24、好ましくは1~12である。アリール基の炭素数は6~20、好ましくは6~10である。アラルキル基の炭素数は7~24、好ましくは7~12である。前記 R° を例示すると、メチル基、エチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、オクチル基等のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、ピフェニル基等のアリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基等が挙げられる。また、 n は3以上の整数で、好ましくは3~10、より好ましくは3~6である。

【0041】これらポリ(ヒドロシラン)化合物を例示すると、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7, 9-ペンタメチルシクロペンタシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラエチルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5-トリフェニルシクロトリシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラフェニルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラベンジルシクロテトラシロキサン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、2個以上のヒドロシル基を有するケイ素化合物は、1種類を単独で用いることもできるが、2種類以上を併用することも、本発明の有利な態様に含まれる。

【0042】本発明で、一般式(1)で表される B 、 B' 、 B'' -トリアルキニルボラジン化合物とともに、2個以上のヒドロシル基を有するケイ素化合物と反応させるジインもしくはトリイン化合物は、一般式(6)



で表される。式中、 R^7 はアルキル基、アリール基、アラルキル基または水素原子を示す。アルキル基の炭素数は1~24、好ましくは1~12である。アリール基の炭素数は6~20、好ましくは6~14である。アラルキル基の炭素数は7~24、好ましくは7~16である。

【0043】前記 R^1 を例示すると、メチル基、エチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、オクチル基等のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、ピフェニル基等のアリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基、水素原子等が挙げられる。また、 R^8 は、置換基を有していても良い芳香族または脂肪族の2価または3価の基を示す。 m は、 R^8 が2価の基では2、 R^8 が3価の基では3である。芳香族の2価または3価の基の炭素

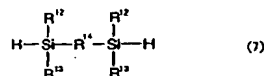
数は、6~20、好ましくは6~14である。また脂肪族の2価または3価の基の炭素数は2~20、好ましくは3~16である。前記 R^8 を例示すると、フェニレン基、ベンゼントリイル基、ナフチレン基、ナフタレントリイル基、アントリレン基、ピフェニレン基、テルフェニレン基、エチレン基、トリメチレン基、ペンタメチレン基、オクタメチレン基、ドデカメチレン基、ヘキサデカメチレン基等が挙げられる。

【0044】これらジインもしくはトリイン化合物を例示すると、*p*-および*m*-ジエチニルベンゼン、1, 3, 5-および1, 2, 4-トリエチニルベンゼン、*p*-および*m*-ジ(1-プロピニル)ベンゼン、1, 3, 5-および1, 2, 4-トリ(1-プロピニル)ベンゼン、*p*-および*m*-ジ(フェニルエチニル)ベンゼン、*p*-および*m*-ジ(3-フェニル-1-プロピニル)ベンゼン、1, 3, 5-および1, 2, 4-トリ(フェニルエチニル)ベンゼン、1, 4-および1, 5-ジエチニルナフタレン、9, 10-ジエチニルアントラセン、4, 4'-ジエチニルビフェニル、1, 5-ヘキサジイン、1, 6-ヘプタジイン、1, 8-ノナジイン、1, 11-ドデカジイン、1, 15-ヘキサデカジイン、1, 19-エイコサジイン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。ジインもしくはトリイン化合物は、1種類を単独で用いることもできるが、2種類以上を併用することも、本発明の有利な態様に含まれる。

【0045】本発明で用いる2個以上のヒドロシル基を有するケイ素化合物としては、一般式(7)で表されるものが使用される。

【0046】

【化29】



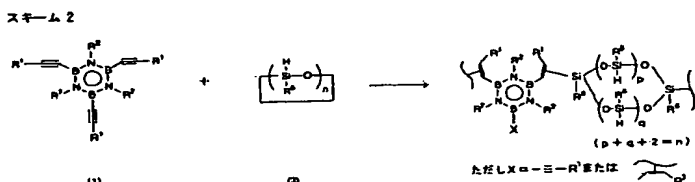
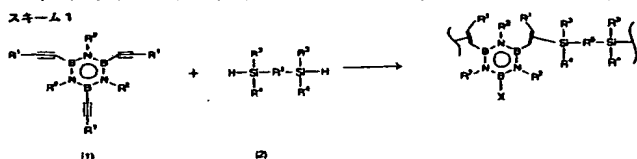
【0047】式中、 R^{12} および R^{13} はアルキル基、アリール基、アラルキル基または水素原子の中から選ばれる同一あるいは相異なる1価の基を示す。アルキル基の炭素数は1~24、好ましくは1~12である。アリール基の炭素数は6~20、好ましくは6~10である。アラルキル基の炭素数は7~24、好ましくは7~12である。前記 R^{12} および R^{13} を例示すると、メチル基、エチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、オクチル基等のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、ピフェニル基等のアリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基、水素原子等が挙げられる。

【0048】また、前記一般式(7)において、 R^{14} は置換基を有していても良い芳香族の2価の基を示す。芳香族の2価の基の炭素数は6~24、好ましくは6~12である。芳香族の2価の基としては、2価芳香族炭

化水素基(アリーレン基等)の他、酸素等のヘテロ原子

を連結基として含むアリーレン基等が含まれる。また前記芳香族の2個の基に結合していても良い置換基としては、アルキル基、アリール基、アラルキル基等が含まれる。このような芳香族の2個の基としては、例えばフェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基等のアリーレン基、ジフェニルエーテル基等の置換アリーレン基等が挙げられる。

【0049】これらの置換基を有し、一般式(7)で表されるビス(ヒドロシラン)化合物にはビス(モノヒドロシラン)類、ビス(ジヒドロシラン)類、ビス(トリヒドロシラン)類が含まれる。これらビス(ヒドロシラン)化合物の具体例としては、m-ビス(ジメチルシリル)ベンゼン、p-ビス(ジメチルシリル)ベンゼン、1,4-ビス(ジメチルシリル)ナフタレン、1,5-



【0052】上記の反応における原料化合物の量関係は、B、B'、B''-トリアルキニルボラジン化合物に対する少なくとも2個のヒドロシリル基を有するケイ素化合物のモル比が0.1~10の範囲で実施され、好ましくは0.2~5の範囲である。

【0053】本発明で用いる白金含有触媒は、従来ヒドロシリル化に使用されているものを用いることができる。これを例示すると、白金ジビニルテトラメチルジシロキサン、白金環状ジビニルメチルシロキサン、塩化白金酸、ジクロロ白金、白金カーボン、トリス(ジベンジリデンアセトン)二白金、ビス(エチレン)テトラクロロ二白金、シクロオクタジエンジクロロ白金、ビス(シクロオクタジエン)白金、シクロオクタジエンジメチル白金、ビス(トリフェニルホスフィン)ジクロロ白金、テトラキス(トリフェニルホスフィン)白金等が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0054】これら白金含有触媒は、B、B'、B''-トリアルキニルボラジン化合物またはビス(ヒドロシラン)化合物のうちモル量の少ない原料に対する金属原子のモル比で0.000001~0.5の範囲で使用され

ビス(ジメチルシリル)ナフタレン、m-ビス(メチルエチルシリル)ベンゼン、m-ビス(メチルフェニルシリル)ベンゼン、p-ビス(メチルオクチルシリル)ベンゼン、4,4'-ビス(メチルベンジルシリル)ビフェニル、4,4'-ビス(メチルフェネチルシリル)ジフェニルエーテル、m-ビス(メチルシリル)ベンゼン、m-ジシリルベンゼン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0050】本発明の一般式(1)で表される化合物と、一般式(2)または(3)で表される少なくとも2個以上のヒドロシリル基を有するケイ素化合物との反応は、例えば、次のスキーム1及び2で示される。

【0051】

【化30】

る。

【0055】本発明は、溶媒の有無にかかわらず実施できるが、溶媒を用いる場合には、原料と反応するものを除いた種々の溶媒を用いることができる。それら溶媒としては、芳香族炭化水素系、飽和炭化水素系、脂肪族エーテル系、芳香族エーテル系等の溶媒が挙げられ、より具体的には、トルエン、ベンゼン、キシレン、ヘキサン、テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテル等が挙げられる。

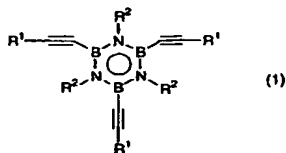
【0056】また本発明のボラジン含有ケイ素ポリマーの薄膜を形成する際、基材上への溶液の塗布方法は特に制限はなく、刷毛による塗布、スプレー塗布、スピンコート法による塗布などいずれの方法をとることもできる。本発明で塗布する溶液を調製する温度としては、一般的には室温でよいが、原料物質の構造により、好ましい速度を達するために-20℃から200℃の範囲で冷却または加熱することもできる。好ましい温度としては0℃から150℃、より好ましくは0℃から100℃の範囲で実施される。

【0057】溶液を塗布した後は、空气中、不活性雰囲気

気下、または真空中で乾燥させることにより、ボラジン含有ケイ素系ポリマーの薄膜を得ることができる。ここでボラジン含有ケイ素系ポリマーの薄膜とは、その厚さを特に制限する意味ではなく、塊状などの樹脂ではなく、膜状に形成したものを意味する。特に本発明方法によれば μm 単位の薄い膜から比較的厚い mm オーダーの膜までの範囲で膜を形成することができることが特徴であり、膜の厚さの上限は特にない。

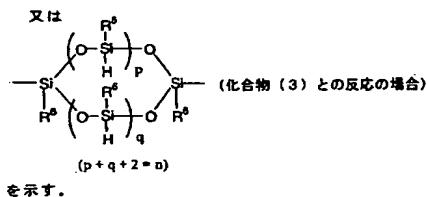
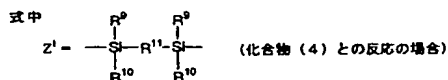
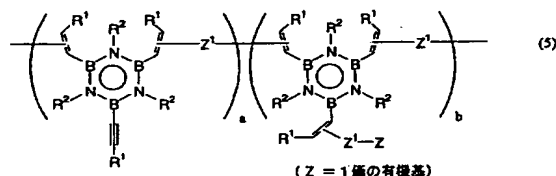
【0058】また、本発明によれば、一般式(1)

【化31】



【0059】(式中、 R^1 はアルキル基、アリール基、アラルキル基または水素原子を示し、 R^2 はアルキル基、アリール基、アラルキル基または水素原子を示す) で表されるB、 B' 、 B'' —トリアルキニルボラジン化合物と、一般式(3)

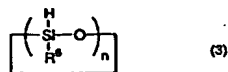
【0060】



【0065】(式中、 R^1 、 R^2 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} および R^6 は、前記一般式(1)、(3)および(4)中のものと同じであり、 a および b は0以上の整数で $a+b \geq 1$ である) で表される構造を有する新規なボラジン含有ケイ素系ポリマーが提供される。

【0066】これら式中、 R^1 、 R^2 および R^5 の具体

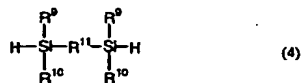
【化32】



【0061】(式中、 R^6 はアルキル基、アリール基、またはアラルキル基を示し、 n は3以上の整数を示す) 又は一般式(4)

【0062】

10 【化33】



【0063】(式中、 R^9 および R^{10} はアルキル基、アリール基、アラルキル基または水素原子の中から選ばれる同一あるいは相異なる1価の基を示し、 R^{11} はオキシポリ(ジメチルシロキシ)基を示す) で表される少なくとも2個以上のヒドロシリル基を有するケイ素化合物とを反応させることによって、一般式(5)

【0064】

【化34】

例としては、先の説明で示したものを挙げるができる。また、 R^9 および R^{10} の具体例としては、先の R^3 および R^4 の説明で示したものが挙げられる。 R^{11} はオキシポリ(ジメチルシロキシ)基である。一方、 a および b は0以上の整数で、 $a+b$ は1以上であり、好ましくは1~50000、より好ましくは1~2000

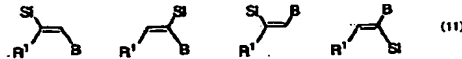
21

0の整数である。また、Zは原料化合物に由来する1価の有機基であり、例えば置換基を有していてもよいビニル基や水素原子等である。これらポリマーにおける末端部の基は、ヒドロシリル基またはエチニル基等である。

【0067】また、前記一般式(5)における下記の式(10)で表される部分は、下記の式(11)に示す4通りの結合状態を含むことを意味する。

【0068】

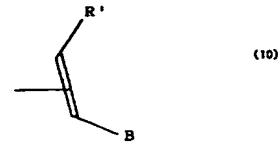
【化35】



【0069】

【化36】

22



【0070】本発明のポリマーの製造において、反応はほぼ定量的に進行するため、減圧下または常圧下で溶媒を除去する等の方法で容易に目的ポリマーが得られる。また、再沈殿、ゲル浸透クロマトグラフィー等の方法で分取することもできる。

【0071】本発明で請求項7又は10に記載された発明における原料化合物の量関係は、一般式(1)のB、B'、B''-トリアルキニルボラジン化合物に対して、任意のモル比の一般式(6)のジイン又はトリイン化合物を使用することができるが、一般的には、そのモル比は0.01~200、好ましくは0.03~150、

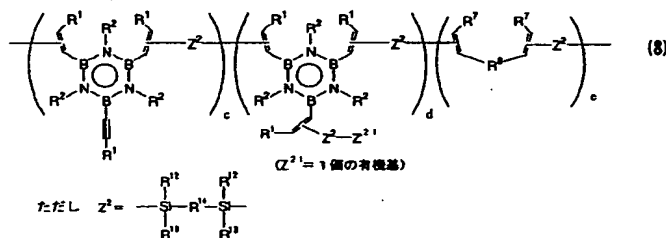
より好ましくは0.05~100の範囲である。B、B'、B''-トリアルキニルボラジン化合物(1)とジインまたはトリイン化合物(6)を合わせたモル量に対する、一般式(7)の2個のヒドロシリル基を有するケイ素化合物のモル量の比は、一般的には0.1~10、好ましくは0.2~5の範囲である。

【0072】本発明では、これらのモノマーを通常は白金含有触媒の存在下に反応させることによって、次の、

一般式(8)

【0073】

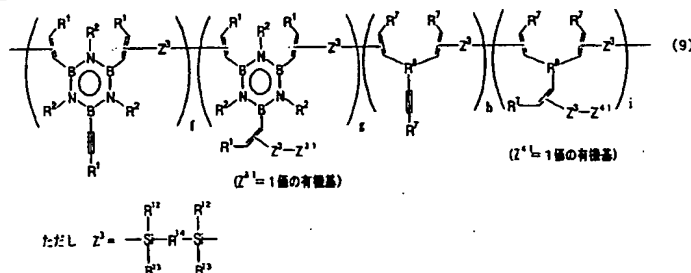
【化37】



【0074】又は一般式(9)

【化38】

【0075】

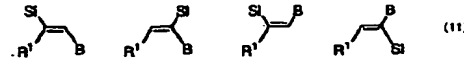


【0076】(これら式中、R¹、R²、R⁷、R⁸、R¹²、R¹³及びR¹⁴は、前記一般式(1)、

(6)および(7)中のものと同じであり、c、d、e、f、g、hおよびiは0以上の整数で、式(8)で

は $c + d \geq 1$ および $e \geq 1$ 、また式 (9) では $f + g \geq 1$ および $h + i \geq 1$ である) で表される繰返し単位を有する、新規な3元素のボラジン含有ケイ素系共重合ポリマーを得ることができる。式中、 $Z^{2'1}$ 、 $Z^{3'1}$ 、 $Z^{4'1}$ は原料化合物に由来する1価の有機基であり、例えば置換基を有していてもよいビニル基や水素原子等である。これらポリマーにおける末端部の基は、ヒドロシリル基またはエチニル基等である。

【0077】また、前記一般式 (8) 又は (9) における下記の式 (10) で表される部分は、下記の式 (11) に示す4通りの結合状態を含むことを意味する。



【0080】上記反応においては、先に示した白金触媒が使用されるが、これら白金含有触媒は、 B 、 B' 、 B'' - トリアルキニルボラジン化合物 (1) とジイン又はトリイン化合物 (6) の合計量、もしくはビス (ヒドロシラン) 化合物 (7) のうちモル量の少ない原料に対する金属原子のモル比で0.000001~0.5の範囲で使用される。上記のポリマーの製造において、反応はほぼ定量的に進行するため、減圧下または常圧下で溶媒を除去する等の方法で容易に目的ポリマーが得られる。また、再沈殿、ゲル浸透クロマトグラフィー等の方法で分取することもできる。

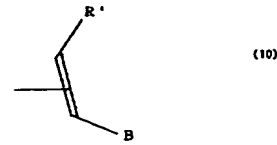
【0081】反応は、溶媒の有無にかかわらず実施できるが、溶媒を用いる場合には、原料と反応するものを除いた種々の溶媒を用いることができる。それら溶媒としては、芳香族炭化水素系、飽和炭化水素系、脂肪族エーテル系、芳香族エーテル系等の溶媒が挙げられ、より具体的には、トルエン、ベンゼン、キシレン、ヘキサン、テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテル等が挙げられる。

【0082】本発明では、これらの溶媒と白金含有触媒の存在下に反応を行い、得られる溶液を基材等に塗布することによって、耐燃焼性、耐熱性等の優れたボラジン含有ケイ素系共重合ポリマーの薄膜を得ることができる。本発明のボラジン含有ケイ素系共重合ポリマーの薄膜を形成する際、基材上への溶液の塗布方法は特に制限はなく、刷毛による塗布、スプレー塗布、スピンコート法による塗布などいずれの方法をとることもできる。本発明で塗布する溶液を調製する温度としては、一般的には室温でよいが、原料物質の構造により、好ましい速度を達するために-20℃から200℃の範囲で冷却または加熱することもできる。好ましい温度としては0℃から150℃、より好ましくは0℃から100℃の範囲で実施される。

【0083】溶液を塗布した後は、空气中、不活性雰囲気下、または真空中で乾燥させることにより、ボラジン含有ケイ素系共重合ポリマーの薄膜を得ることができ

【0078】

【化39】



【0079】

【化40】

10

20

30

40

50

る。本発明においてボラジン含有ケイ素系共重合ポリマーの薄膜とは、その厚さを特に制限する意味ではなく、塊状などの樹脂ではなく、膜状に形成したものを意味する。特に本発明方法によれば μm 単位の薄い膜から比較的厚い mm オーダーの膜までの範囲で膜を形成することができることが特徴であり、膜の厚さの上限は特にな

【0084】

【実施例】次に本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0085】(実施例1) B 、 B' 、 B'' - トリエチル-N、 N' 、 N'' - トリメチルボラジン (0.25 mmol)、 p -ビス (ジメチルシリル) ベンゼン (0.25 mmol) を、トルエン (5 ml) に溶解し、白金ジビニルテトラメチルジシロキサン (白金2%キシレン溶液 (0.00025 mmol 白金)) を加え、窒素下、室温で4日間攪拌した。この溶液の0.1 ml をガラス基板上に塗布し、空气中で乾燥させることにより、無色透明の薄膜を得た。タリステップを用いて測定した薄膜の膜厚は2 μm であった。この薄膜は耐熱性であり、この膜のポリマーの熱安定性を熱重量分析で測定した結果、5%重量減温度は、490℃ (窒素下) および430℃ (空气中) であった。

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , δ , ppm) 7.9-7.4 (m, 4H), 7.2-6.9 (m, 0.5H), 6.9-6.7 (m, 0.5H), 6.6-6.4 (m, 0.5H), 6.2-5.6 (m, 2.5H), 3.5-2.5 (m, 10H), 0.6-0.2 (br s, 12H).

IR (KBr disk, cm^{-1}) 2072, 1580 (w), 1500-1350 (peak top, 1448, 1396), 1247, 1133, 1085 (w), 1004 (w), 951, 841, 772 (w), 648 (w).

元素分析 $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{B}_3\text{Si}_2$: 理論値 C, 58.66; H, 7.77; N, 10.80. 実測値 C, 57.50; H, 7.82; N, 9.83.

【0086】(実施例2) B 、 B' 、 B'' - トリエチル-N、 N' 、 N'' - トリメチルボラジン (0.25 mmol)、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラ

シロキサン (0.25 mmol) をトルエン (5 ml) に溶解し、白金ジビニルテトラメチルジシロキサンの白金2%キシレン溶液 (0.00025 mmol 白金) を加え、窒素下室温で2日間攪拌した。この溶液の0.1 ml をガラス基板上に塗布し、空气中で乾燥させることにより、無色透明の薄膜を得た。タリステップを用いて測定した薄膜の膜厚は4 μ mであった。この薄膜は実施例1と同様に優れた耐熱性を示した。

IR (KBr disk, cm^{-1}) 2164, 1230, 1021, 909, 731.

【0087】(実施例3) B, B', B''-トリエチニル-N, N', N''-トリメチルボラジン (0.25 mmol)、ヒドロジメチルシロキシポリ (ジメチルシロキシ) ジメチルシラン ($\text{HMe}_2\text{SiO}(\text{SiMe}_2\text{O})_n\text{SiMe}_2\text{H}$, Mn=6000; 0.25 mmol) を、トルエン (0.5 ml) に溶解し、白金ジビニルテトラメチルジシロキサンの白金2%キシレン溶液 (0.00025 mmol 白金) を加え、窒素下、室温で1時間攪拌した結果、ゲル状溶液が得られた。反応溶液を減圧下、加熱濃縮し、粉末状のボラジン含有ケイ素系ポリマー (5a) をほぼ定量的な収率で得た。

【0088】IR (KBr disk, cm^{-1}) 2056, 1945, 1593, 1470-1350, 1320-1220, 1200-900.

元素分析 $\text{C}_{20.1}\text{H}_{8.6}\text{N}_6\text{O}_{0.1}\text{B}_3\text{Si}_{1.1}$: 理論値 C, 33.12; H, 8.09. 実測値 C, 32.91; H, 8.24.

熱重量分析 (窒素中)

Td₅ (5%重量減温度) 329°C

26%残 (985°C)

熱重量分析 (空气中)

Td₅ (5%重量減温度) 333°C

36%残 (985°C)

【0089】(実施例4) B, B', B''-トリエチニル-N, N', N''-トリメチルボラジン (0.25 mmol)、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン (0.25 mmol) を、トルエン (0.5 ml) に溶解し、白金ジビニルテトラメチルジシロキサンの白金2%キシレン溶液 (0.00025 mmol 白金) を加え、窒素下、室温で2時間攪拌した結果、ゲル状溶液が得られた。反応溶液を減圧下、加熱濃縮し、粉末状のボラジン含有ケイ素系ポリマー (5b) をほぼ定量的な収率で得た。このポリマーは、実施例2のポリマーと同じ構造を有する。

【0090】熱重量分析 (窒素中)

Td₅ (5%重量減温度) 204°C

81%残 (985°C)

熱重量分析 (空气中)

Td₅ (5%重量減温度) 200°C

83%残 (985°C)

【0091】(実施例5) B, B', B''-トリエチニル-N, N', N''-トリメチルボラジン (0.125 mmol)、m-ジエチニルベンゼン (0.125 mmol)、p-ビス (ジメチルシリル) ベンゼン (0.25 mmol) をトルエン (5 ml) に溶解し、白金ジビニルテトラメチルジシロキサンの白金2%キシレン溶液 (0.00025 mmol 白金) を加え、窒素下室温で4日間攪拌した。この溶液の0.1 ml をガラス基板上に塗布し、空气中で乾燥させることにより、無色透明の薄膜を得た。タリステップを用いて測定した薄膜の膜厚は2 μ mであった。この膜のポリマーの熱安定性を熱重量分析で測定した結果、5%重量減温度は、320°C (窒素下) および360°C (空气中) であった。

【0092】(実施例6) B, B', B''-トリエチニル-N, N', N''-トリメチルボラジン (0.125 mmol)、1, 3, 5-トリエチニルベンゼン (0.25 mmol) をトルエン (5 ml) に溶解し、白金ジビニルテトラメチルジシロキサンの白金2%キシレン溶液 (0.00025 mmol 白金) を加え、窒素下室温で4日間攪拌した。この溶液の0.1 ml をガラス基板上に塗布し、空气中で乾燥させることにより、無色透明の薄膜を得た。タリステップを用いて測定した薄膜の膜厚は3 μ mであった。この膜のポリマーの熱安定性を熱重量分析で測定した結果、5%重量減温度は、320°C (窒素下) および380°C (空气中) であった。

¹H-NMR (C_6D_6 , δ , ppm) 8.1-7.9 (m, 0.7H), 7.8-7.6 (m, 3.4H), 7.5-7.1 (m, 0.7H), 6.9-6.7 (m, 0.9H), 6.6-6.4 (m, 0.8H), 6.2-5.7 (m, 1.5H), 3.5-2.5 (m, 5H), 0.6-0.2 (br s, 12H).

IR (KBr disk, cm^{-1}) 2072 (w), 1578, 1446, 1396, 1249, 1133, 1104, 1019, 839, 774.

【0093】(実施例7) B, B', B''-トリエチニル-N, N', N''-トリメチルボラジン (0.125 mmol)、m-ジエチニルベンゼン (0.125 mmol)、p-ビス (ジメチルシリル) ベンゼン (0.25 mmol) をトルエン (5 ml) に溶解し、白金ジビニルテトラメチルジシロキサンの白金2%キシレン溶液 (0.00025 mmol 白金) を加え、窒素下室温で4日間攪拌した。この溶液の0.1 ml をガラス基板上に塗布し、空气中で乾燥させることにより、無色透明の薄膜を得た。タリステップを用いて測定した薄膜の膜厚は3 μ mであった。この膜のポリマーの熱安定性を熱重量分析で測定した結果、5%重量減温度は、320°C (窒素下) および380°C (空气中) であった。

IR (KBr disk, cm^{-1}) 2120, 2074, 1578, 1448, 1381, 1251, 1135, 988, 880, 820.

【0093】(実施例7) B, B', B''-トリエチニル-N, N', N''-トリメチルボラジン (0.125 mmol)、m-ジエチニルベンゼン (0.125 mmol)、p-ビス (ジメチルシリル) ベンゼン (0.25 mmol) をトルエン (0.5 ml) に溶解し、白金ジビニルテトラメチルジシロキサンの白金2%キシレン溶液 (0.00025 mmol 白金) を加え、窒素下、室温で5日間攪拌した結果、ゲル状溶液が得られた。反応溶液を減圧下、加熱濃縮し、粉末状のボラジン含有ケイ素系共重合ポリマー (4a) をほぼ定量的な収率で得た。このポリマーは、実施例1のポリマーと同じ構造を有する。

熱重量分析 (窒素中)

Td₅ (5%重量減温度) 321°C

63%残 (985°C)

熱重量分析 (空气中)

Td₅ (5%重量減温度) 362°C

59%残 (985°C)

【0094】（実施例8）B、B'、B''-トリエチニル-N、N'、N''-トリメチルボラジン（0.125mmol）、1,3,5-トリエチニルベンゼン（0.125mmol）、p-ビス（ジメチルシリル）ベンゼン（0.25mmol）を、トルエン（0.5ml）に溶解し、白金ジビニルテトラメチルジシロキサン（白金2%キシレン溶液（0.00025mmol白金））を加え、窒素下、室温で6日間攪拌した結果、ゲル状溶液が得られた。反応溶液を減圧下、加熱濃縮し、粉末状のボラジン含有ケイ素系共重合ポリマー（5a）をほぼ定量的な収率で得た。このポリマーは、実施例2のポリマーと同じ構造を有する。

熱重量分析 (窒素中)

Td₅ (5%重量減温度) 322℃

75%残 (985℃)

熱重量分析 (空气中)

Td₅ (5%重量減溫度) 382℃

66%残 (985℃)

【0095】

【発明の効果】本発明によれば、B、B'、B''-トリアルキニルボラジン化合物と少なくとも2個のヒドロシリル基を有するケイ素化合物から、耐燃焼性、耐熱性コーティング膜等として機能するボラジン含有ケイ素系ポリマーの薄膜を、簡便かつ安全に製造することができる。とともに、工業的に利用可能な新規なボラジン含有ケイ素系ポリマーをも得ることができる。また、B、B'、B''-トリアルキニルボラジン化合物(1)及び通常のジインまたはトリイン化合物(2)を、少なくとも2個のヒドロシリル基を有するケイ素化合物(3)と反応させることによって、高価なボラジンモノマーの使用量を抑えた新規な3元系のボラジン含有ケイ素系共重合ポリマー、及び該共重合ポリマーの耐燃焼性、耐熱性に優れた薄膜を、簡便かつ安全に製造することができる。従って本発明の産業的意義は多大である。

【手続補正書】

【提出日】平成13年3月13日（2001. 3. 13）

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

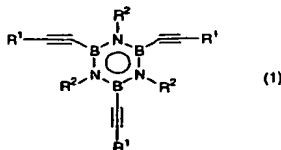
【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポラジン含有ケイ素系ポリマーの薄膜
の製造方法及びポラジン含有ケイ素ポリマー

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)

【化1】

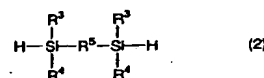


(式中、R¹ はアルキル基、アリール基、アラルキル基または水素原子を示し、R² はアルキル基、アリール基、アラルキル基または水素原子を示す) で表される B、B'、B''-トリアルキニルボラジン化合物と少なくとも2個以上のヒドロシリル基を有するケイ素化合物とを、白金触媒存在下で混合し、その溶液を塗布することを特徴とするボラジン含有ケイ素系ポリマーの薄膜の製造方法。

【請求項2】 2個以上のヒドロシル基を有するケイ 50

素化合物が、一般式(2)

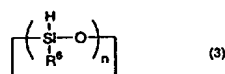
【化2】



30 (式中、 R^3 および R^4 はアルキル基、アリール基、アラルキル基または水素原子の中から選ばれる同一あるいは相異なる1価の基を示し、 R^5 は置換基を有していても良い芳香族の2価の基、酸素原子、または、オキシボリ（ジメチルシロキシ）基を示す）で表されるビス（ヒドロシラン）化合物であることを特徴とする請求項1に記載の薄膜の製造方法。

【請求項3】 2個以上のヒドロシル基を有するケイ素化合物が、一般式(3)

【化3】

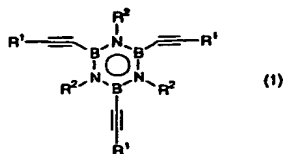


(式中、R⁶ はアルキル基、アリール基、またはアラ
ルキル基を示し、nは3以上の整数を示す) で表されるポリ
(ヒドロシラン) 化合物であることを特徴とする請求
項1に記載の薄膜の製造方法。

【請求項4】 一般式(1)

【化4】

29

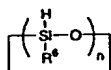


(1)

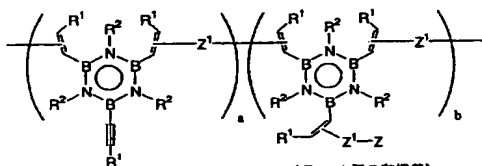
(式中、 R^1 はアルキル基、アリール基、アラルキル基または水素原子を示し、 R^2 はアルキル基、アリール基、アラルキル基または水素原子を示す) で表される

B 、 B' 、 B'' - トリアルキニルボラジン化合物と、一般式 (3)

【化5】

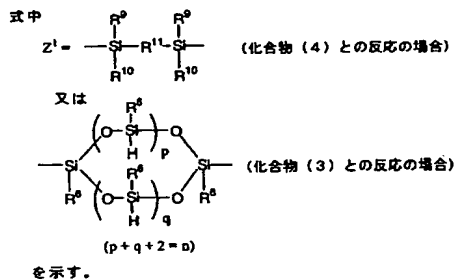


(3)



(5)

(Z = 1 価の有機基)



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、前記一般式 (1)、(3) および (4) 中のものと同じであり、 a および b は 0 以上の整数で $a + b \geq 1$ である) で表される構造を有することを特徴とする請求項 4 に記載のボラジン含有ケイ素系ポリマー。

【請求項 6】 空気中での 5% 重量減温度が、200℃ 以上であることを特徴とする請求項 4 又は 5 に記載のボラジン含有ケイ素系ポリマー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は耐燃焼性、耐熱性

10 (式中、 R^9 および R^{10} はアルキル基、アリール基、アラルキル基または水素原子の中から選ばれる同一あるいは相異なる 1 価の基を示し、 R^{11} はオキシシリル (ジメチルシロキシ) 基を示す) で表される少なくとも 2 個以上のヒドロシリル基を有するケイ素化合物とを反応させて得られるボラジン含有ケイ素系ポリマー。

【請求項 5】 一般式 (5)

【化 7】

40 等のコーティング膜として有用な、ボラジン含有ケイ素系ポリマーの薄膜の製造方法および新規なボラジン含有ケイ素系ポリマーに関する。

【0002】

【従来の技術】 ボラジン含有ケイ素系ポリマーは、空気中에서도優れた熱安定性を示し、耐燃焼性、耐熱性コーティング材料等への応用が期待されているが、薄膜の簡便な製造例はまだ知られていなかった。また、工業的に利用可能な直鎖状または環状のポリシロキサン構造を有するボラジン含有ケイ素系ポリマーは製造されていなかった。

50 た。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、ボラジン含有ケイ素系ポリマーの耐燃焼性、耐熱性に優れた薄膜の効率的な製造法と、新規な直鎖状または環状のポリシロキサン構造を有するボラジン含有ケイ素系ポリマーを提供することを目的とする。

【0004】

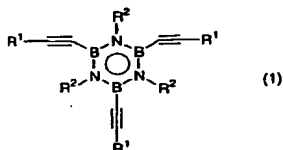
【課題を解決するための手段】本発明者らは前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、B、B'、B''-トリアルキニルボラジン類と、2個以上のヒドロシリル基を有するケイ素化合物とを白金含有触媒の存在下に混合し、その溶液を塗布することによって、アルキニル基へのヒドロシリル基の付加反応により生成するボラジン含有ケイ素系ポリマーの薄膜が容易に得られるという新規な事実を見い出すとともに、直鎖状または環状のポリシロキサン構造を有する新規なボラジン含有ケイ素系ポリマーを見出し、それらの知見に基づいて本発明を完成させるにいたった。

【0005】すなわち本発明は、次のような構成を採るものである。

1. 一般式(1)

【0006】

【化8】

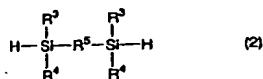


【0007】(式中、R¹ はアルキル基、アリール基、アラルキル基または水素原子を示し、R² はアルキル基、アリール基、アラルキル基または水素原子を示す) で表されるB、B'、B''-トリアルキニルボラジン化合物と、少なくとも2個以上のヒドロシリル基を有するケイ素化合物とを、白金触媒存在下で混合し、その溶液を塗布することを特徴とするボラジン含有ケイ素系ポリマーの薄膜の製造方法。

2. 2個以上のヒドロシリル基を有するケイ素化合物が、一般式(2)

【0008】

【化9】



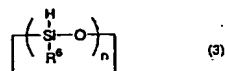
【0009】(式中、R³ およびR⁴ はアルキル基、アリール基、アラルキル基または水素原子の中から選ばれ

る同一あるいは相異なる1価の基を示し、R⁶ は置換基を有していても良い芳香族の2価の基、酸素原子、または、オキシポリ(ジメチルシロキシ)基を示す) で表されるビス(ヒドロシラン)化合物であることを特徴とする1に記載の製造方法。

3. 2個以上のヒドロシリル基を有するケイ素化合物が、一般式(3)

【0010】

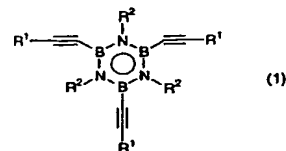
【化10】



【0011】(式中、R⁶ はアルキル基、アリール基、またはアラルキル基を示し、nは3以上の整数を示す) で表されるポリ(ヒドロシラン)化合物であることを特徴とする1に記載の製造方法。

4. 一般式(1)

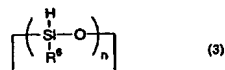
20 【化11】



【0012】(式中、R¹ はアルキル基、アリール基、アラルキル基または水素原子を示し、R² はアルキル基、アリール基、アラルキル基または水素原子を示す) で表されるB、B'、B''-トリアルキニルボラジン化合物と、一般式(3)

【0013】

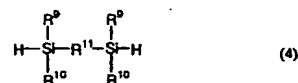
【化12】



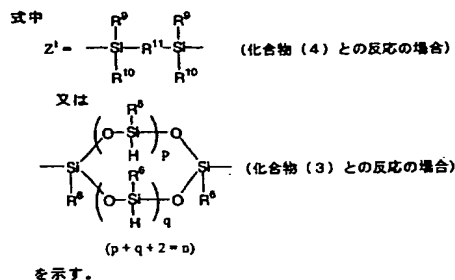
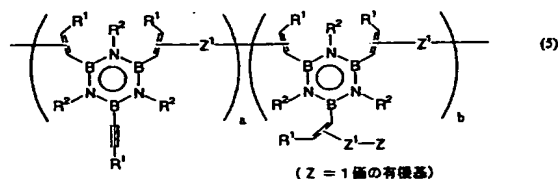
【0014】(式中、R⁶ はアルキル基、アリール基、またはアラルキル基を示し、nは3以上の整数を示す) 又は一般式(4)

【0015】

【化13】



【0016】(式中、 R^9 および R^{10} はアルキル基、アリール基、アラルキル基または水素原子の中から選ばれる同一あるいは相異なる1価の基を示し、 R^{11} はオキシポリ(ジメチルシロキシ)基を示す)で表される少なくとも2個以上のヒドロシリル基を有するケイ素化合物とを反応させて得られるボラジン含有ケイ素系ポリマ



【0018】(式中、 R^1 、 R^2 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} および R^6 は、前記一般式(1)、(3)および(4)中のものと同じであり、 a および b は0以上の整数で $a+b \geq 1$ である)で表される構造を有することを特徴とする4に記載のボラジン含有ケイ素系ポリマー。

6. 空気中での5%重量減温度が200℃以上であることを特徴とする4又は5に記載のボラジン含有ケイ素系ポリマー。

【0019】

【発明の実施の形態】前記一般式(1)において、 R^2 はアルキル基、アリール基、アラルキル基または水素原子を示す。アルキル基の炭素数は1~24、好ましくは1~12である。アリール基の炭素数は6~20、好ましくは6~10である。アラルキル基の炭素数は7~24、好ましくは7~12である。前記 R^2 を例示すると、メチル基、エチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、オクチル基等のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、ピフェニル基等のアリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基、水素原子等が挙げられる。

【0020】これらの置換基を有し、一般式(1)で表される B 、 B' 、 B'' -トリアルキニルボラジン化合物の具体例としては、 B 、 B' 、 B'' -トリエチニルボラジン、 B 、 B' 、 B'' -トリエチニル-N、 N' 、 N''

一。

5. 一般式(5)

【0017】

【化14】

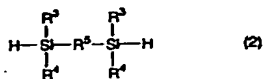
トリメチルボラジン、 B 、 B' 、 B'' -トリ(1-ブロピニル)ボラジン、 B 、 B' 、 B'' -トリ(フェニルエチニル)ボラジン、 B 、 B' 、 B'' -トリ(フェニルエチニル)-N、 N' 、 N'' -トリメチルボラジン、 B 、 B' 、 B'' -トリエチニル-N、 N' 、 N'' -トリフェニルボラジン、 B 、 B' 、 B'' -トリ(フェニルエチニル)-N、 N' 、 N'' -トリフェニルボラジン、 B 、 B' 、 B'' -エチニル-N、 N' 、 N'' -トリベンジルボラジン等が挙げられるが、これに限定されるものではない。また、1種類の B 、 B' 、 B'' -トリアルキニルボラジン化合物を単独で用いることもできるが、2種類以上の B 、 B' 、 B'' -トリアルキニルボラジン化合物を合わせて用いることも、本発明の有利な態様に含まれる。

【0021】本発明で用いる2個以上のヒドロシリル基を有するケイ素化合物の中のビス(ヒドロシラン)化合物は、例えば一般式(2)で表されるものが挙げられる。

【0022】

【化15】

35



【0023】式中、 R^3 および R^4 はアルキル基、アリール基、アラルキル基または水素原子の中から選ばれる同一あるいは相異なる1価の基を示す。アルキル基の炭素数は1~24、好ましくは1~12である。アリール基の炭素数は6~20、好ましくは6~10である。アラルキル基の炭素数は7~24、好ましくは7~12である。前記 R^3 および R^4 を例示すると、メチル基、エチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、オクチル基等のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、ピフェニル基等のアリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基、水素原子等が挙げられる。

【0024】また、前記一般式(2)において、 R^5 は置換基を有していても良い芳香族の2価の基、酸素原子、または、オキシポリ(ジメチルシロキシ)基を示す。芳香族の2価の基の炭素数は6~24、好ましくは6~12である。芳香族の2価の基としては、2価芳香族炭化水素基(アリーレン基等)の他、酸素等のヘテロ原子を連結基として含むアリーレン基等が含まれる。また前記芳香族の2価の基に結合していても良い置換基としては、アルキル基、アリール基、アラルキル基等が含まれる。 R^5 が芳香族の2価の基の場合を例示すると、フェニレン基、ナフチレン基、ピフェニレン基等のアリーレン基、ジフェニルエーテル基等の置換アリーレン基等が挙げられる。

【0025】これらの置換基を有し、一般式(2)で表されるビス(ヒドロシラン)化合物にはビス(モノヒドロシラン)類、ビス(ジヒドロシラン)類、ビス(トリヒドロシラン)類が含まれる。これらビス(ヒドロシラン)化合物の具体例としては、*m*-ビス(ジメチルシリル)ベンゼン、*p*-ビス(ジメチルシリル)ベンゼン、1,4-ビス(ジメチルシリル)ナフタレン、1,5-ビス(ジメチルシリル)ナフタレン、*m*-ビス(メチルエチルシリル)ベンゼン、*m*-ビス(メチルフェニルシリル)ベンゼン、*p*-ビス(メチルオクチルシリル)ベンゼン、4,4'-ビス(メチルベンジルシリル)ピフェニル、4,4'-ビス(メチルフェネチルシリル)ジフェニルエーテル、*m*-ビス(メチルシリル)ベンゼン、*m*-ジシリルベンゼン、1,1,3,3-テトラメチル1,3-ジシロキサン、ヒドロジメチルシロキシポ

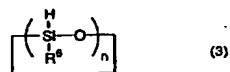
36

リ(ジメチルシロキシ)ジメチルシラン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0026】また、2個以上のヒドロシリル基を有するケイ素化合物の中のポリ(ヒドロシラン)化合物としては、例えば、下記一般式(3)で表されるものが挙げられる。

【0027】

【化16】



【0028】式中、 R^6 はアルキル基、アリール基、またはアラルキル基を示し、 n は3以上の整数を示す。アルキル基の炭素数は1~24、好ましくは1~12である。アリール基の炭素数は6~20、好ましくは6~10である。アラルキル基の炭素数は7~24、好ましくは7~12である。前記 R^6 を例示すると、メチル基、エチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、オクチル基等のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、ピフェニル基等のアリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基等が挙げられる。また、 n は3以上の整数で、好ましくは3~10、より好ましくは3~6である。

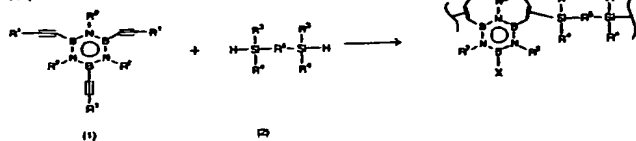
【0029】これらポリ(ヒドロシラン)化合物を例示すると、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7,9-ペンタメチルシクロペンタシロキサン、1,3,5,7-テトラエチルシクロテトラシロキサン、1,3,5-トリフェニルシクロトリシロキサン、1,3,5,7-テトラフェニルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7-テトラベンジルシクロテトラシロキサン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、2個以上のヒドロシリル基を有するケイ素化合物は、1種類を単独で用いることもできるが、2種類以上を併用することも、本発明の有利な態様に含まれる。

【0030】本発明の一般式(1)で表される化合物と少なくとも2個以上のヒドロシリル基を有するケイ素化合物との反応は、例えば、次のスキーム1及び2で示される。

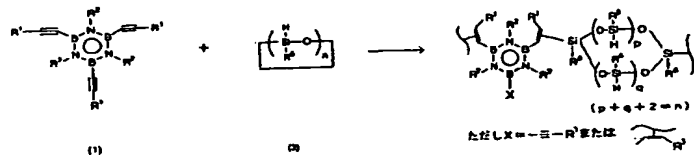
【0031】

【化17】

スキーム 1



スキーム 2



【0032】本発明の反応における原料化合物の量関係は、B、B'、B''-トリアルキニルボラジン化合物に対する少なくとも2個のヒドロシリル基を有するケイ素化合物のモル比が0.1~10の範囲で実施され、好ましくは0.2~5の範囲である。

【0033】本発明で用いる白金含有触媒は、従来ヒドロシリル化に使用されているものを用いることができる。これを例示すると、白金ジビニルテトラメチルシロキサン、白金環状ジビニルメチルシロキサン、塩化白金酸、ジクロロ白金、白金カーボン、トリス(ジベンジリデンアセトン)二白金、ビス(エチレン)テトラクロロ二白金、シクロオクタジエンジクロロ白金、ビス(シクロオクタジエン)白金、シクロオクタジエンジメチル白金、ビス(トリフェニルホスフィン)ジクロロ白金、テトラキス(トリフェニルホスフィン)白金等が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0034】これら白金含有触媒は、B、B'、B''-トリアルキニルボラジン化合物またはビス(ヒドロシラン)化合物のうちモル量の少ない原料に対する金属原子のモル比で0.000001~0.5の範囲で使用される。

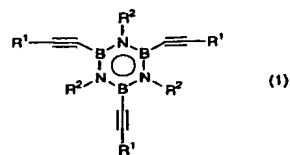
【0035】本発明は、溶媒の有無にかかわらず実施できるが、溶媒を用いる場合には、原料と反応するものを除いた種々の溶媒を用いることができる。それら溶媒としては、芳香族炭化水素系、飽和炭化水素系、脂肪族エーテル系、芳香族エーテル系等の溶媒が挙げられ、より具体的には、トルエン、ベンゼン、キシレン、ヘキサン、テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテル等が挙げられる。

【0036】また本発明のボラジン含有ケイ素ポリマーの薄膜を形成する際、基材上への溶液の塗布方法は特に制限はなく、刷毛による塗布、スプレー塗布、スピンコート法による塗布などいずれの方法をとることもできる。本発明で塗布する溶液を調製する温度としては、一

般的には室温でよいが、原料物質の構造により、好ましい速度を達するために-20℃から200℃の範囲で冷却または加熱することもできる。好ましい温度としては0℃から150℃、より好ましくは0℃から100℃の範囲で実施される。

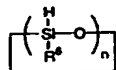
【0037】溶液を塗布した後は、空气中、不活性雰囲気下、または真空中で乾燥させることにより、ボラジン含有ケイ素系ポリマーの薄膜を得ることができる。本発明においてボラジン含有ケイ素系ポリマーの薄膜とは、その厚さを特に制限する意味ではなく、塊状などの樹脂ではなく、膜状に形成したものを意味する。特に本発明方法によればμm単位の薄い膜から比較的厚いmmオーダーの膜までの範囲で膜を形成することができることが特徴であり、膜の厚さの上限は特にない。

【0038】また、本発明によれば、一般式(1)【化18】



【0039】(式中、R¹はアルキル基、アリール基、アラルキル基または水素原子を示し、R²はアルキル基、アリール基、アラルキル基または水素原子を示す)で表されるB、B'、B''-トリアルキニルボラジン化合物と、一般式(3)

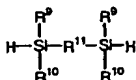
【0040】
【化19】



(3)

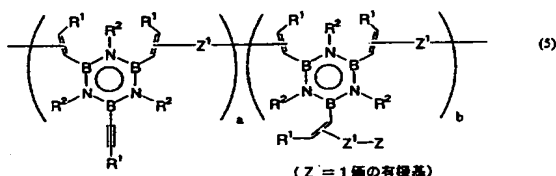
【0042】

【化20】



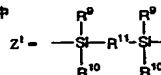
(4)

10



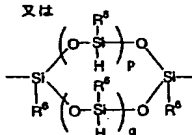
($Z' = 1$ 個の有機基)

式中



(化合物(4)との反応の場合)

又は



(化合物(3)との反応の場合)

$(p + q + 2 = 0)$

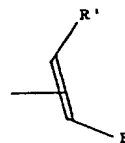
を示す。

【0046】これら式中、 R^1 、 R^2 および R^5 の具体例としては、先の説明で示したものを挙げるができる。また、 R^9 および R^{10} の具体例としては、先の R^3 および R^4 の説明で示したものが挙げられる。 R^{11} はオキシポリ（ジメチルシロキシ）基である。一方、 a および b は0以上の整数で、 $a+b$ は1以上であり、好ましくは1～50000、より好ましくは1～20000の整数である。また、 Z は原料化合物に由来する1価の有機基であり、例えば置換基を有していてもよいビニル基や水素原子等である。これらポリマーにおける末端

【0047】また、前記一般式(5)における下記の式(6)で表される部分は、下記の式(7)に示す4通りの結合状態を含むことを意味する。

40 【0 0 4 8】

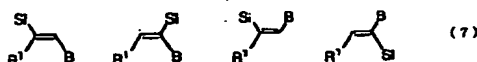
【化2 2】



(6)

【00.49】

50 【化23】



(7)

【0050】本発明のポリマーの製造において、反応はほぼ定量的に進行するため、減圧下または常圧下で溶媒を除去する等の方法で容易に目的ポリマーが得られる。また、再沈殿、ゲル浸透クロマトグラフィー等の方法で分取することもできる。

【0051】

【実施例】次に本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0052】(実施例1) B, B', B''-トリエチル-N, N', N''-トリメチルボラジン (0.25 mmol)、p-ビス(ジメチルシリル)ベンゼン (0.25 mmol) を、トルエン (5 ml) に溶解し、白金ジビニルテトラメチルジシロキサンの白金2%キシレン溶液 (0.00025 mmol 白金) を加え、窒素下、室温で4日間攪拌した。この溶液の0.1 ml をガラス基板上に塗布し、空气中で乾燥させることにより、無色透明の薄膜を得た。タリステップを用いて測定した薄膜の膜厚は2 μmであった。この薄膜は耐熱性であり、この膜のポリマーの熱安定性を熱重量分析で測定した結果、5%重量減温度は、490℃ (窒素下) および430℃ (空气中) であった。

¹H-NMR (C₆D₆, δ, ppm) 7.9-7.4 (m, 4H), 7.2-6.9 (m, 0.5H), 6.9-6.7 (m, 0.5H), 6.6-6.4 (m, 0.5H), 6.2-5.6 (m, 2.5H), 3.5-2.5 (m, 10H), 0.6-0.2 (br s, 12H).

IR (KBr disk, cm⁻¹) 2072, 1580 (w), 1500-1350 (peak top, 1448, 1396), 1247, 1133, 1085 (w), 1004 (w), 951, 841, 772 (w), 648 (w).

元素分析 C₁₉H₃₀N₆B₃Si₂: 理論値 C, 58.66; H, 7.77; N, 10.80. 実測値 C, 57.50; H, 7.82; N, 9.83.

【0053】(実施例2) B, B', B''-トリエチル-N, N', N''-トリメチルボラジン (0.25 mmol)、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン (0.25 mmol) をトルエン (5 ml) に溶解し、白金ジビニルテトラメチルジシロキサンの白金2%キシレン溶液 (0.00025 mmol 白金) を加え、窒素下室温で2日間攪拌した。この溶液の0.1 ml をガラス基板上に塗布し、空气中で乾燥させることにより、無色透明の薄膜を得た。タリステップを用いて測定した薄膜の膜厚は4 μmであった。この薄膜は実施例1と同様に優れた耐熱性を示した。

IR (KBr disk, cm⁻¹) 2164, 1230, 1021, 909, 731.

【0054】(実施例3) B, B', B''-トリエチル-N, N', N''-トリメチルボラジン (0.25 mmol)、ヒドロジメチルシロキシポリ(ジメチルシロキシ)ジメチルシラン (HMe₂SiO(SiMe₂O)_nSiMe₂H, Mn=6000; 0.25 mmol) を、トルエン (0.5 ml) に溶解し、白金ジビニルテトラメチルジシロキサンの白金2%キシレン溶液 (0.00025 mmol 白金) を加え、窒素下、室温で1時間攪拌した結果、ゲル状溶液が得られた。反応溶液を減圧下、加熱濃縮し、粉末状のボラジン含有ケイ素系ポリマー (5a) をほぼ定量的な収率で得た。

【0055】IR (KBr disk, cm⁻¹) 2056, 1945, 1593, 1470-1350, 1320-1220, 1200-900.
元素分析 C_{20.1}H_{48.6}N₆O_{8.1}B₃Si₁₁: 理論値 C, 33.12; H, 8.09. 実測値 C, 32.91; H, 8.24.
熱重量分析 (窒素中)
Td₅ (5%重量減温度) 329℃
26%残 (985℃)
熱重量分析 (空气中)
Td₅ (5%重量減温度) 333℃
36%残 (985℃)

【0056】(実施例4) B, B', B''-トリエチル-N, N', N''-トリメチルボラジン (0.25 mmol)、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン (0.25 mmol) を、トルエン (0.5 ml) に溶解し、白金ジビニルテトラメチルジシロキサンの白金2%キシレン溶液 (0.00025 mmol 白金) を加え、窒素下、室温で2時間攪拌した結果、ゲル状溶液が得られた。反応溶液を減圧下、加熱濃縮し、粉末状のボラジン含有ケイ素系ポリマー (5b) をほぼ定量的な収率で得た。このポリマーは、実施例2のポリマーと同じ構造を有する。

【0057】熱重量分析 (窒素中)

Td₅ (5%重量減温度) 204℃
81%残 (985℃)

熱重量分析 (空气中)

Td₅ (5%重量減温度) 200℃
83%残 (985℃)

【0058】

【発明の効果】本発明によれば、B, B', B''-トリアルキニルボラジン化合物と少なくとも2個のヒドロシリル基を有するケイ素化合物から、耐燃焼性、耐熱性コーティング膜等として機能するボラジン含有ケイ素系ポリマーの薄膜を、簡便かつ安全に製造することができる。また、工業的に利用可能な新規なボラジン含有ケイ素系ポリマーをも得ることができるので、本発明の産業的意義は多大である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J035 BA02 CA021 CA22M CA28M
CA28N HA03 HA04 HB02
HB03 LB01
4J038 DL041 DM011 HA106 JC32
JC38 KA04 NA14 NA15 PA18
PA19 PC03